

DERWENT-ACC-NO: 2000-102241
DERWENT-WEEK: 200017
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame-resistant electrical insulating resin composition - comprises UV curable resin, polyfunctional epoxy resin, flame retardant etc.

PATENT-ASSIGNEE: TOPPAN PRINTING CO LTD[TOPP]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0150164 (May 29, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11343394 A	December 14, 1999	N/A	008	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11343394A	N/A	1998JP-0150164	May 29, 1998

INT-CL (IPC): C08L063/00; G03F007/004 ; G03F007/027 ; G03F007/028 ; H01L021/027 ; H05K003/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11343394A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - A flame-resistant electrical insulating resin composition.(X) comprises (A) an UV-curable resin prepared by the reaction between a reaction product comprising a bisphenol type epoxy resin compound and an unsaturated monocarboxylic acid and another saturated or unsaturated acid anhydride as at least one photo-curable resin, (B) a polyfunctional epoxy resin as a heat curing agent, (C) an epoxy compound having both a photo-curing effect and a heat-curing effect, (D) a flame retardant, (E) a photopolymerisation initiator and (F) a filler.

DETAILED DESCRIPTION - (D) gives a more narrow viscosity range than that of another flame-resistant resin composition. not-containing any flame retardant when (D) exists at a content of 1-20 wt. % in (X) and a shear stress at a viscosity measurement by a stress control rheometer is 0.05-10/s. (B) is an alicyclic epoxy compound. (C) is an acrylate or methacrylate compound containing 3,4-epoxy cyclo methyl group.

USE - (X) is used for coating insulating layers of multi-ply printed circuit boards.

ADVANTAGE - (X) has a high flame resistance, a low dependency of viscosity on its shear stress and good photo curability and heat curability in a dilute alkali solution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

FLAME RESISTANCE ELECTRIC INSULATE RESIN COMPOSITION COMPRISE
ULTRAVIOLET CURE
RESIN POLYFUNCTIONAL EPOXY RESIN FLAME RETARD

DERWENT-CLASS: A21 A82 A85 G02 L03 P84 U11 V04

CPI-CODES: A04-F06E; A05-A02; A05-A04; A08-R01; A09-A01; A12-E07A; G02-A05B;
L03-H04E1;

EPI-CODES: U11-C04; V04-R05A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1150*R G1149 G1092 D01 D18 D76 F32 F30 G1570*R G1558 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A ; H0022 H0011 ; P0464*R
D01 D22 D42 F47 ; M9999 M2813 ; M9999 M2186 ; M9999 M2017 ; S9999
S1616 S1605

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; B9999 B4239 ; B9999 B4988*R B4977 B4740 ; K9869 K9847
K9790 ; Q9999 Q7374*R Q7330 ; B9999 B3270 B3190 ; K9449 ; Q9999
Q7818*R ; K9676*R ; K9483*R ; Q9999 Q7454 Q7330 ; B9999 B5652 B3521
B3510 B3372 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9552 K9483

Polymer Index [1.3]

018 ; F53 ; A999 A248*R

Polymer Index [1.4]

018 ; D01 D11 D10 D24 D22 D32 D77 D42 D26 D53 D51 D58 D63 D91 F89
F41 F47 ; A999 A179 A157 ; K9869 K9847 K9790 ; A999 A771

Polymer Index [1.5]

018 ; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A ; A999 A237 ; S9999 S1514 S1456
; B9999 B5209 B5185 B4740

Polymer Index [1.6]

018 ; A999 A157*R

Polymer Index [2.1]

018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47

Polymer Index [2.2]

018 ; K9552 K9483 ; K9892 ; Q9999 Q7818*R ; Q9999 Q7454 Q7330

Polymer Index [2.3]

018 ; G2891 D00 Si 4A ; A999 A419

Polymer Index [3.1]

018 ; D01 D11 D10 D24 D22 D34 D77 D42 D50 D63 D93 F89 F41 F47 ;
P0486 P0464 D01 D22 D42 F47 ; A999 A157*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-030528

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-079023

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343394

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/027		7/027	
	5 1 5		5 1 5
7/028		7/028	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-150164	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月29日	(72) 発明者	渡辺 卓三 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	河本 憲治 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性絶縁樹脂組成物及びそれを用いた多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 燃焼性を向上しかつ、絶縁樹脂組成物粘度のシェアストレス依存性が低下することにより安定した塗工ができる希アルカリ溶液に現像可溶な光硬化性及び熱硬化性の多層プリント配線板用難燃性絶縁樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも光硬化性樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和又は不飽和塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂 (A) と、熱硬化成分として多官能エポキシ樹脂 (B) と、光硬化成分と熱硬化成分とを併せ持つエポキシ化合物 (C) と、難燃剤 (D) と、光重合開始剤 (E) と、フィラー (F) を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも光硬化性樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和又は不飽和塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂(A)と、熱硬化成分として多官能エポキシ樹脂(B)と、光硬化成分と熱硬化成分とを併せ持つエポキシ化合物(C)と、難燃剤(D)と、光重合開始剤(E)と、フィラー(F)を含んでなることを特徴とする難燃性絶縁樹脂組成物。

【請求項2】前記難燃剤(D)を絶縁性樹脂組成物中の1~20%添加した際に、ストレスコントロールレオメータによる粘度測定の際シアストレス0.05~10 s⁻¹の範囲において粘度の範囲が未添加の絶縁性樹脂組成物よりも狭くなる難燃剤を添加してなることを特徴とする請求項1に記載の難燃性絶縁樹脂組成物。

【請求項3】前記熱硬化成分である多官能エポキシ樹脂(B)が、脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性絶縁樹脂組成物。

【請求項4】前記光硬化成分と熱硬化成分とを併せ持つエポキシ化合物(C)が、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有するアクリレートもしくはメタクリレート化合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性絶縁樹脂組成物。

【請求項5】請求項1乃至4に記載の難燃性絶縁樹脂組成物を絶縁性樹脂層として用いたことを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線の製造に用いることが可能であり、難燃剤を添加することにより燃焼性を向上しかつ、絶縁樹脂組成物粘度のシアストレス依存性が低下することを特徴とし、カーテンコート、ロールコート、スロットコート、ディップコート等、絶縁層形成時にシアストレスが0.05~10 s⁻¹の範囲となる塗工方式において、安定した塗工ができる希アルカリ溶液で現像可溶な光硬化性及び熱硬化性の難燃性絶縁樹脂組成物に関わる。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い大型コンピューターなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として、配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びてきた。

【0003】従来、多層プリント配線板としては例えば、内装回路を接続し導通せしめた多層プリント配線板が代表的なものであったが、このような多層プリント配線板は、複数の内装回路をスルーホールを介して接続導通せしめたものであるため、配線回路が複雑になりすぎて高密度化、高速化を実現することは困難であった。

【0004】このような問題点を克服することのできる

多層プリント配線板として最近、導体パターンと有機絶縁膜とを交互にビルドアップした多層プリント配線板が開発されている。

【0005】このプリント配線板は超高密度化と高速化に適したものである必要があり、各導体層間に設けられる絶縁層には、通常上下の層間の導通を取るためのビアホールと呼ばれる微細な穴が設けられる。従って、この微細なビアホールを形成するために絶縁層には感光性が必要とされ、超高密度化と高速化に適合し、さらに高い信頼性が要求されるため、より高感度、高解像度が求められそれらに対応した材料の開発がなされている。高速化により通電時には基板は熱を帯び、超高密度化により導体間でのショートが発火の発生といった問題から、多層プリント配線板にも発火時に燃焼を抑える難燃剤の添加が求められている。しかしながら汎用の難燃剤を添加することにより絶縁樹脂組成物粘度のシアストレス依存性が大きくなり、絶縁層コーティング時の安定性が悪くなるといった現象が生じ、特にダイヘッドによるコーティングは低ストレスでの塗出によるものであり、粘度が大幅に上昇してしまい安定した塗工ができずに均一な厚さの絶縁層を形成することが非常に困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のごとき従来の多層プリント配線板の有する問題点を解消し、特に難燃剤を添加することにより燃焼性を向上しかつ、絶縁樹脂組成物粘度のシアストレス依存性が低下することにより安定した塗工ができる希アルカリ溶液に現像可溶な光硬化性及び熱硬化性の多層プリント配線板用難燃性絶縁樹脂組成物及びそれを用いた多層プリント配線板を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明において上記課題を達成するために、まず請求項1においては、少なくとも光硬化性樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和又は不飽和塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂(A)と、熱硬化成分として多官能エポキシ樹脂(B)と、光硬化成分と熱硬化成分とを併せ持つエポキシ化合物(C)と、難燃剤(D)と、光重合開始剤(E)と、フィラー(F)を含んでなることを特徴とする難燃性絶縁樹脂組成物である。また請求項2では前記難燃剤(D)を全固形分の1~20%添加した際に、シアストレスが0.05~10 s⁻¹において粘度の範囲が未添加の絶縁樹脂組成物よりも狭くなる難燃剤を添加してなることを特徴とする請求項1に記載の難燃性絶縁樹脂組成物である。また請求項3では前記熱硬化成分である多官能エポキシ樹脂(B)が、脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性絶縁樹脂組成物である。また請求項4では前記光硬化成分と熱硬化成分とを併せ持つエポキシ化合物(C)が、3、

4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有するアクリレートもしくはメタクリレート化合物であることを特徴とする請求項1に記載する難燃性絶縁樹脂組成物である。また請求項5では請求項1乃至4に記載の難燃性絶縁樹脂組成物を絶縁性樹脂層として用いたことを特徴とする多層プリント配線板である。

【0008】

【発明の実施の形態】従来多層プリント配線板には有機絶縁材料が用いられており、それ自体には難燃性は持たないことから一度燃焼を起こすと完全に燃焼するまで火が消えることはなく、何らかの難燃剤を添加しなくては燃焼性を向上させることは困難であった。しかしながら、難燃剤を添加することにより絶縁樹脂組成物粘度のシアストレス依存性が変化しまい、安定して絶縁層を形成することは困難であった。本発明では添加することにより燃焼性を向上しかつ、絶縁樹脂組成物粘度のシアストレス依存性が低下することにより、カーテンコート、ロールコート、スロットコート、ディップコート等、絶縁層形成時のシアストレスが0.05~10s⁻¹の範囲となる塗工方式において、安定した絶縁層の形成を達成した。

【0009】以下本発明を更に詳細に説明する。本発明の感光性耐熱樹脂成分である、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和他塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂(A)において、ビスフェノール成分の具体例としてビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ジメチルシラン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル等が挙げ

られる。

【0010】また不飽和モノカルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

【0011】また飽和または不飽和多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できる。

【0012】なお、難燃性絶縁樹脂組成物中には、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和他塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂(A)を、40~80重量%含ませることが好ましい。

【0013】さらに本発明で述べる前記難燃剤(D)としてはTBA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)、TBA-ビス(アリルエーテル)、TBA-エポキシオリゴマー、臭素化ポリスチレン、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェート、トリアリルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス-β-クロロプロピルホスフェート、縮合りん酸エステル等が使用できる。

【0014】なお、難燃性絶縁樹脂組成物中には、難燃剤(D)を、1~20重量%含ませることが好ましい。

【0015】さらに本発明で述べる前記熱硬化成分である多官能エポキシ樹脂(B)としては単一あるいは二種類以上の脂環式エポキシを用いることができるが特に、多官能グリシジルエポキシ樹脂と、3,4-エポキシシクロヘキシル基を二個以上有するエポキシ化合物を同時に用いることにより安定性に優れたためき皮膜を形成することができなお好ましい。

【0016】なお、難燃性絶縁樹脂組成物中には、熱硬化成分である多官能エポキシ樹脂(B)を、1~40重量%含ませることが好ましい。

【0017】さらに本発明で述べる感光性と熱硬化性成分を合わせ持つエポキシ化合物(C)としては前記した紫外線硬化樹脂と熱硬化することができるエポキシ基とそれ自体が感光性を有し光重合可能な成分を合わせ持つ

構造のものであればよい。従来、光硬化成分と架橋剤などの熱硬化成分を加えることによって樹脂全体を熱硬化させることにより耐熱性を付与していたが、本発明では熱硬化性成分にも感光性を有する材料を用いることにより高い光感度を有し、かつ現像時に膜剥がれや、膜減りの極めて少ない信頼性の高い材料を提供することが可能となった。特にアクリル基もしくはメタクリル基を有するエポキシであれば特に感光性に優れ、たとえばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、9、10-エポキシステアリルアクリレート、9、10-エポキシステアリルメタアクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルカプロラクトンアクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルカプロラクトンアクリレートなどがあげられる。なかでも3、4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート系は他の材料と混合したときの安定性に優れより好ましい。

【0018】また、樹脂への可とう性の付与や熱硬化性を高めるために上述のエポキシ化合物に加えて、種々の多官能エポキシ化合物を添加することができる。ここで用いられる多官能エポキシ化合物とは、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂や、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、アリサイクリックジエポキシセタール、ビス-（3、4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ビニルシクロヘキサオキシドのアルコール変性物などがあげられる。

【0019】なお、難燃性絶縁樹脂組成物中には、感光性と熱硬化性成分を合わせ持つエポキシ化合物（C）を、1〜40重量%含ませることが好ましい。

【0020】さらに、本発明の樹脂組成物を構成する光重合開始剤（E）としては、アセトフェノン、2、2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、等のアセトフェノン類や、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p、p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類や、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類や、ベンジルジメチルケタ

ール、チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2、4-ジエチルチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2-イソプロピルチオキサソソ等のイオウ化合物や、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1、2-ベンズアントラキノン、2、3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類や、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物や、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられる。これらの化合物は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。また、それ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化合物と組み合わせ用いることにより、光重合開始剤の能力を増大させるような化合物を添加することもできる。そのような化合物として例えば、ベンゾフェノンと組み合わせ使用すると効果のあるトリエタノールアミン等の第三級アミンがある。

【0021】なお、難燃性絶縁樹脂組成物中には、光重合開始剤（E）を、1〜20重量%含ませることが好ましい。

【0022】また、本発明で述べるフィラー（F）としては、例えば、フッ素樹脂や、ポリイミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの有機質充填剤、あるいは、シリカやタルク、アルミナ、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム等の無機質充填剤を配合することができる。

【0023】なお、難燃性絶縁樹脂組成物中には、フィラー（F）を、5〜30重量%含ませることが好ましい。

【0024】さらに、上記感光性樹脂組成物中には、必要に応じて、エポキシ基硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、難燃化剤等の添加剤や着色用顔料等を添加することが可能である。

【0025】次に多層プリント配線板の製造方法について具体的に説明する。本発明は、まず導体回路を形成した基板上に、上記の感光性絶縁樹脂層を形成することにより始まる。

【0026】本発明に使用する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板等が使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミド基板等を使用することができる。

【0027】導体回路を形成した基板に前記絶縁樹脂層を形成する方法としては、例えば上記感光性樹脂組成物を、例えば、ローラーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段

により塗布する方法、あるいは前記混合液をフィルム状に加工した、樹脂フィルムを貼付する方法を適用することができるが特に塗工時のシェアストレスが $0.05 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ となる塗工方式において、絶縁樹脂組成物のシェアストレス依存性が低いことにより安定した絶縁層の形成ができる。

【0028】また、本発明における前記絶縁樹脂層の好適な厚さは、通常 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

【0029】上記感光性樹脂組成物を塗布、乾燥させた後、ついで、このようにして得られた皮膜の上にネガフィルムをあて、紫外線を照射して露光部を硬化させ、更に弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出する。本発明における光による硬化に適したものとしては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等のランプから発振される光が挙げられる。

【0030】また、本発明で述べるアルカリ性水溶液としては、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、ジエタノールアミン水溶液、トリエタノールアミン水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液が挙げられる。

【0031】アルカリ現像後、耐熱性、耐アルカリ性を向上させるために、加熱してエポキシ硬化処理を施すことが望ましい。本発明の樹脂組成物においては、加熱処理を行うことにより、強アルカリ水に対する耐久性が著しく向上するばかりではなく、ガラス、銅等の金属に対する密着性、耐熱性、表面硬度等の諸性質も向上する。

【0032】本発明の多層プリント配線板は、前記樹脂絶縁層の表面を酸あるいは酸化剤を用いて粗面化処理した後、無電解めっき及び電解めっきを施すことにより、導体回路を形成することにより製造される。この無電解めっきの方法としては、例えば、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっきのいずれか少なくとも一種であることが好適である。なお、前記無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解あるいは電解めっきを行ったり、はんだをコートすることができる。

【0033】なお、本発明によれば、従来知られたプリント配線板について行われている種々の方法で導体回路を形成することができ、例えば、基板に無電解及び電解めっきを施してから、回路をエッチングする方法や、無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。

【0034】本発明の樹脂組成物により絶縁層を形成することにより、無電解めっき膜を信頼性良く形成させた難燃性多層プリント配線板を容易にかつ安価に提供することができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の多層プリント配線板を製造す

る実施例について説明する。

【実施例1】ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214（ mg KOH/g ）の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150（ダイセル化学社製）89重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100（ダイセル化学社製）84重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学社製）20重量部、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ シリカ微粉末69重量部、レベリング剤BYK 110（ビッケミー社製）2.4重量部、分散剤BYK 307（ビッケミー社製）0.71重量部、光重合開始剤LucinTPO（BASF社製）14重量部と、ポリりん酸エステルCR-741（大八化学社製）24重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0036】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約 $40 \mu\text{m}$ の厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して 150 mJ/cm^2 で密着露光し、トリエタノールアミン現像液で 30°C 、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、 175°C で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0037】上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約 $25 \mu\text{m}$ の銅めっきを施し、プリント配線板を得た。

【0038】【実施例2】ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214（ mg KOH/g ）の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150（ダイセル化学社製）89重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100（ダイセル化学社製）84重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学社製）20重量部、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ シリカ微粉末69重量部、レベリング剤BYK 110（ビッケミー社製）2.4重量部、分散剤BYK 307（ビッケミー社製）0.71重量部、光重合開始剤LucinTPO（BASF社製）14重量部と、ポリりん酸エステルCR-741（大八化学社製）48重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0039】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約 $40 \mu\text{m}$ の厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して 150 mJ/cm^2 で密着露光し、ト

10

20

30

40

50

リエタノールアミン現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、175℃で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0040】上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25μmの銅めっきを施し、プリント配線板を得た。

【0041】[実施例3]ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リボキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214 (mg KOH/g)の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150(ダイセル化学社製)77重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100(ダイセル化学社製)73重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学社製)18重量部、平均粒径3μmシリカ微粉末65重量部、レベリング剤BYK 110(ビッケミー社製)2.2重量部、分散剤BYK 307(ビッケミー社製)0.70重量部、光重合開始剤LucilnTPO(BASF社製)14重量部と、テトラプロモビスフェノールAエポキシエ

ピコート5050(油化シェルエポキシ社製)5.2重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0042】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約40μmの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、トリエタノールアミン現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、175℃で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0043】上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25μmの銅めっきを施し、プリント配線板を得た。

【0044】[実施例4]ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リボキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214 (mg KOH/g)の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150(ダイセル化学社製)65重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100(ダイセル化学社製)61重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学社製)11重量部、平均粒径3μmシリカ微粉末60重量部、レベリング剤BYK 110(ビッケミー社製)2.1重量部、分散剤BYK 307(ビッケミー社製)0.60重量部、光重合開始剤LucilnTPO(BASF社製)13重量部と、テトラプロモビスフェノールAエポキシエ

ピコート5050(油化シェルエポキシ社製)11重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0045】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約40μmの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、トリエタノールアミン現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、175℃で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0046】上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25μmの銅めっきを施し、プリント配線板を得た。

【0047】[実施例5]ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リボキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214 (mg KOH/g)の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150(ダイセル化学社製)89重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100(ダイセル化学社製)84重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学社製)20重量部、平均粒径3μmシリカ微粉末69重量部、レベリング剤BYK 110(ビッケミー社製)2.4重量部、分散剤BYK 307(ビッケミー社製)0.71重量部、光重合開始剤LucilnTPO(BASF社製)14重量部と、TBA-ビス(アリルエーテル)BE-51(三木産業社製)24重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0048】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約40μmの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、トリエタノールアミン現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、175℃で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0049】上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25μmの銅めっきを施し、プリント配線板を得た。

【0050】[実施例6]ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リボキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214 (mg KOH/g)の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150(ダイセル化学社製)89重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100(ダイセル化学社製)84重量部、3、

4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学社製）20重量部、平均粒径3 μ mシリカ微粉末69重量部、レベリング剤BYK 110（ビッケミー社製）2.4重量部、分散剤BYK 307（ビッケミー社製）0.71重量部、光重合開始剤LuciInTPO（BASF社製）14重量部と、TBA-ビス（アリルエーテル）BE-51（三木産業社製）48重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0051】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約40 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、トリエタノールアミン現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブンをを用いて、175℃で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0052】上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μ mの銅め

つきを施し、プリント配線板を得た。
【0053】[比較例1]ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214（mg KOH/g）の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150（ダイセル化学社製）89重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100（ダイセル化学社製）84重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学社製）20重量部、平均粒径3 μ mシリカ微粉末69重量部、レベリング剤BYK 110（ビッケミー社製）2.4重量部、分散剤BYK 307（ビッケミー社製）0.71重量部、光重合開始剤LuciInTPO（BASF社製）14重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0054】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約40 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、トリエタノールアミン現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブンをを用いて、175℃で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μ mの銅めつきを施し、プリント配線板を得た。

【0055】[比較例2]ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約214

（mg KOH/g）の紫外線樹脂200重量部、エポキシ樹脂EHPE3150（ダイセル化学社製）89重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートM-100（ダイセル化学社製）84重量部、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学社製）20重量部、平均粒径3 μ mシリカ微粉末69重量部、レベリング剤BYK 110（ビッケミー社製）2.4重量部、分散剤BYK 307（ビッケミー社製）0.71重量部、光重合開始剤LuciInTPO（BASF社製）14重量部と、デカブロモジフェニルエーテルDE-83（三木産業社製）48重量部を3-メトキシブチルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂組成物を得た。

【0056】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約40 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、トリエタノールアミン現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブンをを用いて、175℃で1時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0057】上記樹脂絶縁層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μ mの銅めつきを施し、プリント配線板を得た。

【0058】以上実施例1～6及び比較例1、2で得られた多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を以下の項目について評価し、表1に示した。

【0059】

【表1】

	燃焼試験	粘度(Max)	粘度(Min)	粘度範囲
実施例1	○	4100	1600	2500
実施例2	◎	4600	1900	2700
実施例3	◎	5200	3000	2200
実施例4	◎	5200	3300	2200
実施例5	○	5000	1800	3200
実施例6	◎	6000	2000	4000
比較例1	×	6800	2100	4700
比較例2	◎	23000	3700	19300

◎：UL94(V-0)，○：UL94(V-1)，×：完全燃焼

【0060】1) 燃焼性…UL94垂直燃焼試験従って、絶縁樹脂組成物を燃焼し目視によって燃焼性を測定した。

2) 粘度 (mpa s) …絶縁樹脂組成物粘度はストレスコントロールレオメータRS-75 (HAAKE 社) により測定した。

【0061】以上表1に表すように実施例1～6においては、燃焼性に問題はなく、また粘度範囲の狭いものであった。

【0062】また、比較例1では粘度幅が実施例1～6に比べて広くなっており、特に燃焼性は悪く自己消火能

を持たないものであった。比較例2では粘度幅は大きく広がっており、塗工の妨げとなるものであった。

【0063】

【発明の効果】本発明は以上の構成であるから、下記に示すとき効果がある。即ち、少なくとも光硬化性樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和又は不飽和塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂(A)と、熱硬化成分として多官能エポキシ樹脂(B)と、光硬化

成分と熱硬化成分とを併せ持つエポキシ化合物(C)と、難燃剤(D)と、光重合開始剤(E)と、フィラー(F)を含む希アルカリ溶液に現像可溶な光硬化性及び熱硬化性の多層プリント配線板用難燃性絶縁樹脂組成物としたので、その難燃性絶縁樹脂組成物を使用することによって、燃焼性に優れた絶縁層を安定した塗工により形成することができ、信頼性の高い多層プリント配線板を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/027

H 0 5 K 3/46

T

H 0 5 K 3/46

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R